

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-226472

(43) 公開日 平成4年(1992)8月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087 9/08				
		7144-2H	G 0 3 G 9/08	3 2 1
		7144-2H		3 2 5
				3 6 5
審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁)				

(21) 出願番号	特願平3-98629	(71) 出願人	000006079 ミノルタカメラ株式会社 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル
(22) 出願日	平成3年(1991)4月30日	(72) 発明者	佐野 哲夫 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平2-143048	(72) 発明者	福田 洋幸 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内
(32) 優先日	平2(1990)5月31日	(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一成分現像用トナー

(57) 【要約】

【目的】 トナー薄層規制部でのトナー固着およびスリーブ汚れを生じず、常に安定したトナー薄層を形成させ、かつ十分な帯電性を安定して得られるトナーを提供すること。

【構成】 (A) 少なくともエーテル化ジフェノール類と芳香族ジカルボン酸類より構成される線状低分子量体のポリエステルと (B) 少なくともエーテル化ジフェノール類、芳香族ジカルボン酸類、および脂肪族ジオール類および3価以上のポリオール類よりなる群から選択される少なくとも一種の化合物から構成される高分子化用ポリエステルとを混合し、ブレンド状態においてポリイソシアネート類によりウレタン結合を形成することにより、鎖伸張反応をおこない得られたポリエステル樹脂 (C) を主成分として、少なくとも酸化型ポリオレフィンを含む一成分現像用トナー。

(2)

特開平4-226472

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)少なくともエーテル化ジフェノール類と芳香族ジカルボン酸類より構成される線状低分子量体のポリエステルと(B)少なくともエーテル化ジフェノール類、芳香族ジカルボン酸類、および脂肪族ジオール類および3価以上のポリオール類よりなる群から選択される少なくとも一種の化合物から構成される高分子化用ポリエステルとを混合し、ブレンド状態においてポリイソシアネート類によりウレタン結合を形成することにより鎖伸張反応をおこない得られたポリエステル樹脂(C)を主成分として、少なくとも酸化型ポリオレフィンを含む一成分現像用トナー。

【請求項2】 ポリイソシアネート類は高分子化用ポリエステル(B)の水酸基に対するポリイソシアネート基のモル比(NCO/OH)が0.8~1.5の範囲で添加混合され、ウレタン結合形成に供せられることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項3】 線状低分子量体のポリエステル(A)と高分子化用ポリエステル(B)の混合割合が、重量比で、8:2~3:7の範囲である請求項1記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するために使用される一成分現像用トナーに関する。

【0002】

【従来技術】 電子写真等においては、トナーのみからなる一成分現像剤で静電潜像を可視化して、または静電荷像を反転現像により可視化して高品質な画像を得る技術がアメリカ合衆国特許(USP)第3731146号およびUSP第2811465号に提案されている。

【0003】 一成分現像方式においては、スリーブに規制ブレードを圧接し、その間隙をトナー粒子が通過することにより、スリーブ上に荷電トナーの薄層を形成するもので、感光体上に形成された静電潜像を良好に現像するためには、スリーブ上に安定したトナー薄層を形成する必要がある。ブレードとしては通常シリコンゴム等の弾性体ブレードを現像スリーブに圧接する方法が提案されているが(USP第3372675号、USP第3426730号、特開昭52-143831号公報、特開昭54-51848号公報等)、トナーによるブレード削れの防止や感光体圧接部の直線性の観点から、より均一なトナー薄層を形成するためには、SUS等の剛体で形成したブレードを用いることが好ましい。

【0004】 しかし、弾性体ブレードあるいは剛体ブレードいずれを使用しようとも、一成分現像方式においては、トナー薄層形成(トナー規制)部においては、トナーに規制圧力に加えられ、トナーに熱および圧力によるストレスが加わる。一成分現像用トナーに従来の一般的な使用されているスチレン-アクリル系樹脂等で構成さ

2

れるトナーを適用しても、熱や圧力によるストレスによって塑性変形が生じ、ブレードさらにはスリーブにトナー粒子が固着する現象が避けられない。このようなトナー粒子の規制部材への固着は、トナー薄層のムラ、トナー粒子供給不良を生じ、さらには現像スリーブ表面の汚染の原因ともなっていた。また、トナー固着層による帯電性能低下による濃淡ムラ、地カブリ、印字部でのトナーの飛び散り等が発生したりする。

【0005】 また、一般に現像剤の流動性を改善するために、トナーにシリカ等の流動化剤を混合する。しかし、このような現像剤を一成分現像方式に適用すると、初期はシリカがトナー表面に付着した状態で存在するため、良好な流動性を示すものの、使用するうちにシリカがトナー中に埋没されてしまうため流動性が低下してしまうという問題も存在する。

【0006】 また本願がトナー構成樹脂として使用しようとするポリエステルを適用したトナーが例えば特開昭63-56659号公報に記載されているが、該公報に記載のトナーは二成分現像剤として使用されるものであり、二成分現像方式における高速、低温定着化を目的とするものであり、ポリエステル樹脂調製時、鎖伸張反応の程度が小さく、かつ使用するイソシアネートの量が少ないため、使用するポリエステル樹脂は高分子量体化の程度が小さく、溶媒不溶成分を生じない程度の分子量のものである。本発明とは使用分野、使用目的、ポリエステル樹脂の特性等が全く異なるものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、スリーブとブレードの間隙を通過させることによりトナー粒子を帯電させる一成分現像方式において、トナー薄層形成部において受けるトナー規制圧力によっても、熱、塑性変形を受けにくい耐ストレス性に優れたトナーを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は(A)少なくともエーテル化ジフェノール類と芳香族ジカルボン酸類より構成される線状低分子量体のポリエステルと(B)少なくともエーテル化ジフェノール類、芳香族ジカルボン酸類、および脂肪族ジオール類および3価以上のポリオール類よりなる群から選択される少なくとも一種の化合物から構成される高分子化用ポリエステルとを混合し、ブレンド状態においてポリイソシアネート類によりウレタン結合を形成することにより鎖伸張反応をおこない得られたポリエステル樹脂(C)を主成分として、少なくとも酸化型ポリオレフィンを含む一成分現像用トナーに関する。本発明のトナー構成樹脂であるポリエステル樹脂は、トナー薄層規制部でのストレスに耐え、かつ耐久性があり、トナー薄層規制部材へのトナー固着や、現像スリーブ汚れが生じないような強靱性と良好な定着性が得られる熱特性の両特性を有する。熱特性

3

は主に線状低分子量体ポリエステル(A)により確保し、強靱性は主に高分子化するためのポリエステル(B)により確保される。

【0009】線状低分子量体のポリエステルの構成モノマーの一つであるエーテル化ジフェノール類としてはエトキシ化あるいはプロポキシ化されたエーテル化ジフェノール類、例えばビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物等が好ましく用いられる。線状低分子量体のポリエステルの構成モノマーの他の一つである芳香族ジカルボン酸としてはフタル酸およびその無水物、テレフタル酸、イソフタル酸およびこれらのエステル化物等が好ましく用いられる。

【0010】本発明においては脂肪族ジカルボン酸を同時に使用してもよく、係るものとしては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族二塩基酸、またはマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の脂肪族不飽和二塩基酸等が好ましく用いられる。また、脂肪族ジオール類を同時に使用してもよく、係るものとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール等の飽和もしくは不飽和の脂肪族グリコールが好ましく用いられる。

【0011】線状ポリエステル(A)は、少なくとも上記エーテル化ジフェノール類と芳香族ジカルボン酸を混合し、高温重合、溶液重合あるいは界面重合等の通常の方法により合成することができる。エーテル化ジフェノール類とジカルボン酸類の混合割合は、(カルボキシル基)/(水酸基)が1.1~1.4、好ましくは1.15~1.3となるように調整する。その比が1.4より大きいと樹脂強度が弱いため、ブレードへのトナーの固着が発生したり、トナーの耐熱性が低下する。その比が1.1より小さいと軟化点が高くなり、トナーの定着強度が低下する。脂肪族ジカルボン酸を使用するときは、芳香族ジカルボン酸を全ジカルボン酸の60モル%以上、好ましくは70モル%以上使用する。そうすることによりトナーの定着性を確保し、かつ強靱さをトナーに付与することが可能となる。そして線状ポリエステル(A)は、その諸物性として、分子量(重量平均分子量(Mw))が5000~12000、ガラス転移点(Tg)が60~80℃および酸価(Av)(KOHmg/g)が45より小さくなるように調整する。重量平均分子量が5000より小さいと最終的に得られるポリエステル樹脂の強靱さに問題が生じ、12000より大きいと軟化点が高くなり、トナーの定着強度が低下する。ガラス転移点80℃より高いと溶解しにくくなり、トナーの定着性が低下する。60℃より低いとトナーの耐熱性が悪く

4

なる。酸価が45より高いと耐湿性に問題が生じる。

【0012】高分子化用ポリエステル(B)としては、線状低分子量体の構成モノマーとして使用するものと同様のエーテル化ジフェノール類および芳香族ジカルボン酸類に加え、さらにポリオール類を使用する。

【0013】ポリオール類としては脂肪族ジオール類および3価以上のポリオール類より選択される1種以上のモノマーを使用する。

【0014】脂肪族ジオール類としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール等の飽和もしくは不飽和の脂肪族グリコールを含む。

【0015】3価以上のポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエチロールエタン、トリエチロールプロパン、トリブチロールプロパン、2-メチルプロペントリオール、ソルビトル、1, 2, 3, 6-ヘキサリテール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトル、ショ糖、1, 2, 4-メシタトリオール等を含む。

【0016】高分子化用ポリエステルは上記エーテル化ジフェノール類、芳香族カルボン酸類およびポリオール類の少なくとも3種類のモノマーを、(水酸基)/(カルボキシル基)が1.1~1.4、好ましくは1.15~1.3となるように混合し、高温重合、溶液重合あるいは界面重合等の通常の方法により合成することができる。その比が1.4より大きいと樹脂強度が弱いため、ブレードへのトナーの固着が発生したり、トナーの耐オフセット性が低下する。その比が1.1より小さいとポリイソシアネートとの反応時に増粘するので、製造上好ましくない。好ましくは全水酸基のうち、ポリオール類による水酸基の割合は50モル%以下、好ましくは40モル%以下であり、50モル%より大きいと最終的に得られるポリエステル樹脂(C)の不溶成分量は大きくなるものの、樹脂強度が極端に弱くなり、容易にトナーの固着が発生する。なお、高分子化用ポリエステル(B)、構成モノマーとして脂肪族ジカルボン酸(低分子量体のポリエステルの構成モノマーと同様のもの)を使用してもよい。

【0017】そして高分子化用ポリエステル(B)は、その諸物性として、分子量(重量平均分子量(Mw))が5000~12000、ガラス転移点(Tg)が(20~50)℃となるように調整する。重量平均分子量が5000より小さいと次の鎖伸張工程でその効果を十分得ることができない。ガラス転移点が20℃より低いと最終的に得られるポリエステル樹脂(C)のガラス転移点が低くなりすぎる。ガラス転移点が50℃より高いと得られたポリエステル樹脂の軟化点が高く、定着性および定着強

5

度が低下する。さらにポリイソシアメートとの反応時に増粘するので製造上好ましくない。

【0018】次に、以上のようにして得られた、線状低分子量体のポリエステル(A)と高分子化用ポリエステル(B)とを混合して、イソシアネート類の存在下に鎖伸張反応を行う。

【0019】この鎖伸張反応において、鎖伸張が行われるのは、主に高分子化ポリエステル(B)である。線状低分子量体のポリエステル(A)はCOOH基過剰であり、高分子化用のポリエステル(B)はOH基過剰である。イソシアネートは、OHとの反応速度の方が、COOH基との反応速度より、400倍程度速いため、イソシアネート基は高分子化用ポリエステル(B)とほとんど反応するためである。鎖伸張反応は、線状低分子量体のポリエステル(A)と高分子化するポリエステル(B)を熱溶融状態で十分均一に混合し、イソシアネート類を反応させることによりおこなうことが好ましい。溶媒中に両ポリエステル樹脂(A)、(B)を溶解させた状態で、イソシアネート類を作用させることも可能であるが、反応が進行するにつれて、粘度が上昇し、攪拌が困難となったり、またこれを防止しようとすると希薄溶媒中での反応となるため、コスト的な面で問題がある。

【0020】ポリエステル(A)とポリエステル(B)は添加重量部比で、8:2~3:7、好ましくは7:3~5:5の範囲の混合比となるように混合する。その範囲外であると、トナーのブレード、スリーブへの固着防止性と、定着性を満足することができなくなる。

【0021】上記ポリエステル(A)、(B)の混合物に添加するイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートあるいはテトラメチルキシリレンジイソシアネート等が好ましく使用される。

【0022】イソシアネート類は、ポリエステル(B)の有する水酸基(OH)に対するイソシアネート基(NCO)のモル比(NCO/OH)が0.8~1.5、好ましくは1.0~1.3となるように添加する。鎖伸張反応は、得られるポリエステル樹脂(C)物性として、ガラス転移点(T_g)が60℃~80℃、軟化点が110℃~170℃、不溶成分(ゲル成分)が10~40重量%含有され、酸価が25KOHmg/g以下となるような条件下で行う。

【0023】ガラス転移点が60℃より低く、あるいは軟化点が110℃低ければ、得られるトナーが耐熱性に劣り、トナー薄層規制部でのトナー固着が生じやすくなる。ガラス転移点が80℃より高く、軟化点が170℃より高いと、得られるトナーの定着性が悪くなる。

【0024】不溶成分の量が40重量%より多いと、得られるトナーの定着性が劣り、10重量%より少ない

(4)

特開平4-226472

6

と、トナーの強靱さが不足する結果となる。特に、不溶成分として得られる物質が、100000以上の分子量を有するものが認められるようにすれば、本発明の効果がより顕著となる。

【0025】また酸価を25KOHmg/g以下に押さえるのはトナーの耐環境性、特に耐湿性を確保するためである。なお本発明において、ガラス転移点は示差走査熱量計(DSC)により測定した値を、軟化点はフローテスタにより測定した値を示している。不溶成分とは溶媒としてメチルエチルケトンを使用し、溶媒50mlに5gの樹脂をいれて、24時間攪拌し、これを重量を予め測定した500メッシュのフルイによりろ過し、このメッシュを1昼夜真空乾燥させた後、メッシュに残留した成分の重量を測定することにより得られる値をいう。

【0026】本発明のトナーは以上のようにして得られたポリエステル樹脂(C)を、少なくとも着色剤およびオフセット防止剤の添加剤と混合、混練したあと、粉碎、分級することにより得られる。

【0027】オフセット防止剤としては低分子量ポリオレフィンを使用することができるが、ポリエステル樹脂となじみやすいこと、小粒径で分散できること、固着性に影響を与えないこと等の観点より、酸化型ポリオレフィンが好ましく、特に分解法により得られた低分子量ポリオレフィンをオゾン等により酸化分解させたものが好ましい。具体的には、酸化型低分子量ポリプロピレンワックス(TS200:三洋化成社製)、酸化型ポリエチレンワックス(E-300、E-250:三洋化成社製)等を挙げる事ができる。

【0028】オフセット防止剤の添加量としては樹脂100重量部に対して1.0~5.0重量部、好ましくは2.0~4.0重量部である。5.0重量部より多いとトナー固着が生じたり、現像剤の流動性が損なわれ、1.0重量部より少ないとオフセットが発生する。

【0029】着色剤としては従来から使用されている染料、顔料等を使用することができ、磁性粉等もその中の一つとして挙げる事ができる。

【0030】本発明のトナーには、その他に必要な応じて荷電制御剤(含金属系あるいはメタルフリー系等の負帯電性荷電制御剤、ニグロシン系あるいはトリフェニルメタン系等の正荷電制御剤等)、流動性改質剤(コロイダルシリカ等)、クリーニング助剤としての樹脂ビーズ(テフロン、ポリエチレン、シリコン、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂等)等を添加してもよい。このようにして得られたトナーは、例えば第1図に示した一成分現像装置に適用される。

【0031】現像装置(1)は矢印(a)方向に回転駆動する感光体ドラム(100)の側部に配置されている。現像装置(1)において、現像槽(2)は、底部及び背面を覆うケーシング(3)と、両サイドの側板(4)と、カバー(5)と、カバー(5)の前部に取り付けた支持部(6)とで

7

構成されている。

【0032】現像ローラ(10)は、例えばアルミニウム、ステンレス等の導電性部材を円筒状に形成したものの、または、金属ローラの外周部に導電性の弾性材(ニトリルゴム、シリコンゴム、スチレンゴム、ブタジエンゴム等)を設けたものが使用され、現像バイアス電圧(Vb)が印加されている。

【0033】薄膜部材(11)は、現像ローラ(10)の外周長よりもやや長目の周長を有する筒状のもので、現像ローラ(10)に外装されている。前記薄膜部材(11)としては、例えばポリカーボネート、ナイロン、フッ素系樹脂等の樹脂からなる軟質の樹脂シート、前記樹脂にカーボン又は金属微粉末等を添加したシート、ニッケル、ステンレス又はアルミニウム等の金属薄膜、前記樹脂シートと金属薄膜とを積層したシート、等のいずれかが使用される。薄膜部材(11)を装着された現像ローラ(10)は、回転可能に支持されるとともに、図示しない駆動源に駆動連結されている。また、現像ローラ(10)の両端部は、両端ガイド弾性パッド(9)が薄膜部材(11)を現像ローラ(10)の外周面に密着させるように介在させてある。前記弾性パッド(9)としては、例えばポリアセタール、フェノール、ポリエチレン、ナイロン、フッ素系の樹脂からなるもの、又は薄膜部材(11)との接触面にポリエチレン、ナイロン、テフロンフィルムを設けたもの、もしくは発泡材の表面に前記フィルムを設けたものが使用される。

【0034】したがって、薄膜部材(11)の弾性パッド(9)と接触する部分は現像ローラ(10)の外周面に密接し、それ以外の部分は現像ローラ(10)の周長よりもやや長目に形成されている薄膜部材(11)の余長部分が集中し、薄膜部材(11)と現像ローラ(10)との間に空間部(S)が形成され、該空間部(S)を覆う薄膜部材(11)の外周面が感光体ドラム(100)の周面に接触している。なお、弾性パッド(9)、現像ローラ(10)、薄膜部材(11)としては、現像ローラ(10)の外周面と薄膜部材(11)の内周面との動摩擦係数を μ_1 、薄膜部材(11)の外周面と弾性パッド(9)との動摩擦係数を μ_2 としたとき、後に詳述する実験1~3の結果をもとに、 $\mu_1 > \mu_2$ の関係を満足するものが選択されている。

【0035】このため、現像ローラ(10)が矢印(b)方向に回転すると、薄膜部材(11)は現像ローラ(10)との間にスリップを生じることなくこれに従動回転し、空間部(S)を覆う薄膜部材(11)の外周面が適当なニップ幅をもって感光体ドラム(100)の表面を摺擦する。

【0036】現像ローラ(10)の上部に設けた支持部材(6)の背面側には、先端に例えばテフロン、又はナイロン等の可撓性シートを具備したブレード(12)が取り付けられてあり、該ブレード(12)は現像ローラ(10)の背面側斜め上部に薄膜部材(11)を介して圧接している。なお、ブレード(12)としては、SK鋼、ステンレス、リ

8

ン青銅からなるバネ性の金属薄板、又はシリコンゴム、ウレタンゴム等の弾性板、若しくはフッ素系樹脂板、ナイロン板、又はそれらの複合板であって帯電系列上トナーと離れたものを使用してもよい。

【0037】また、ケーシング(3)の現像ローラ(10)と対向する部分には、例えば発泡ウレタンからなる弾性層の表面にシリコンゴムシートを設けたトナー均しパッド(13)が取り付けられてあり、該トナー均しパッド(13)は薄膜部材(11)を介して現像ローラ(10)の外周面に接触している。

【0038】現像槽(2)の後部にはトナー収容槽(15)が形成され、このトナー収容槽(15)にはアジテータ(14)が矢印(c)方向に回転駆動可能の設けられてあり、アジテータ(14)はトナー収容槽(15)内に収容されているトナー(To)を矢印(c)方向に移動させつつそのブロッキング等を防止するようにしてある。

【0039】以下、前記構成からなる現像装置(1)の動作について説明する。図示しない駆動源にて現像ローラ(10)、アジテータ(14)がそれぞれ矢印(b)、(c)方向に回転している状態において、トナー収容槽(15)内のトナー(To)はアジテータ(14)の攪拌作用を受けて矢印(c)方向に強制移動される。一方、薄膜部材(11)は現像ローラ(10)との摩擦力により矢印(b)方向に従動しており、薄膜部材(11)と接するトナー(To)は薄膜部材(11)との接触及び静電的力によって矢印(b)方向への搬送力を受ける。そして、トナー(To)は、薄膜部材(11)とブレード(12)の先端部とで形成されるくさび状の取込部(13)に取り込まれ、ブレード(12)の圧接部に達すると、薄膜部材(11)の表面に薄層状に均一に塗布されると共に、摩擦帯電される。薄膜部材(11)上に保持されたトナー(To)は、現像ローラ(10)に従動する薄膜部材(11)の動作に従って感光体ドラム(100)との対向部(現像領域(X))に運ばれると、感光体ドラム(100)の表面電位と弾性駆動ローラ(10)に印加されているバイアス電圧と電圧差に基づき、感光体ドラム(100)の表面に形成されている静電潜像に付着してトナー像を形成する。ここで、感光体ドラム(100)と接する薄膜部材(11)は、空間部(S)を介して弾性駆動ローラ(10)と非接触状態にあるため、薄膜部材(11)は感光体ドラム(100)にソフトに、しかも適当なニップ幅をもってむらなく接触し、感光体ドラム(100)の静電潜像に均一なトナー像を形成する。また、感光体ドラム(100)の周速度と薄膜部材(11)の速度との間に速度差をつけても、一旦感光体ドラム(7)上に形成されたトナー像は破壊されることはない。現像領域(X)を通過したトナーは引き続き薄膜部材(11)とともに、矢印(b)方向に搬送され、そして、再びトナー層規制部材(12)の圧接部に薄膜部材(11)の表面には均一な帯電トナー薄層が形成され、以下、前述の動作を繰り返す。

9

【0040】実施例

低分子量体ポリエステル(A)の製造例

5 l 4口フラスコに還流冷却器、水分離装置N₂ガス導入管、温度計、攪拌装置を附し、マントルヒーターに設置して、表1および表2に示したポリオール成分とポリカルボン酸成分とを表中に示したCOOH/OH比となるように仕込み、フラスコ内にN₂を導入しながら220~270℃で脱水重合を行なって表1および表2に示した性質(M_w、T_g)の低分子量体ポリエステルを得た。

【0041】高分子化用ポリエステル(B)の製造例

5 l 4口フラスコに還流冷却器、水分離装置、N₂ガス導入、温度計、攪拌装置を附しマントルヒーターに設置して表3および表4に示したポリオール成分と、ポリカルボン酸成分とを表中に示したOH/COOH比となるように仕込み、フラスコ内にN₂を導入しながら240℃で脱水重合を行なって表3および表4に示した性質(M_w、T_g)の高分子量体ポリエステルを得た。

【0042】低分子量体ポリエステルの高分子化用ポリエステル(熱溶解混合と鎖伸長反応によるトナー用バイ

ンダー樹脂の調製

表5~7に示した低分子量体及び高分子化用ポリエステルを、ヘンシェルミキサーに投入して十分均一になるまでドライブレンドを行ない、つづいて、加熱ニード中に投入して120℃の温度で表5~7に示したポリイソシアネートを表中に示したNCO/OH比となるように仕込み1時間反応させ、残存している遊離のイソシアネート基がほぼなくなったことをNCO%の測定で確認した後、冷却して表5~7に示したウレタン結合を有するポリエステルレジンを得た。表5~7中に得られたポリエステル樹脂の不溶分、ガラス転移点(T_g)、軟化点を示した。

【0043】

【表1】

低分子量体ポリエステル

	i	ii	iii
ビスフェノール			
プロピレンオキサイド	1376	1376	1376
付加物			
イソフタル酸	443	472	553
COOH/OH	1.5	1.4	1.2
M _w	4000	5000	10000
T _g	58	61	76

【0044】

10

(6)

10

特開平4-226472

【表2】

低分子量体ポリエステル

	iv	v	vi	vii	viii
ビスフェノール					
プロピレンオキサイド	1376	1376	1376	1376	1376
付加物					
イソフタル酸	664	498	332	277	398
コハク酸		39.3	157	197	113
ジエチレングリコール	85				85
COOH/OH	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
M _w	9600	9000	8000	7800	8000
T _g	70	65	61	58	60

【0045】

【表3】

高分子化用ポリエステル

	I	II	III	IV	V	VI
ビスフェノール						
プロピレンオキサイド	1720	1720	1720	1720	1720	1720
付加物						
イソフタル酸	860	860	1028	860	755	760
コハク酸				119		
ジエチレングリコール	129		129	129	145	198
グリセリン		74.674	674.6			
OH/COOH	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4	1.5
M _w	7000	6800	7100	7000	5000	4600
T _g	40	39	41	42	20	16

【0046】

【表4】

高分子化用ポリエステル

	vii	viii	ix	x	xi
ビスフェノール					
プロピレンオキサイド	1376	1376	1376	1376	
付加物					
イソフタル酸	1017	1017	1017	1017	
ジエチレングリコール	424	338	53	0	
グリセリン	0	48	215	245	
OH/COOH	1.2	1.2	1.2	1.2	
M _w	6000	5800	5100	4500	
T _g	30	27	21	18	

【0047】

【表5】

40

11

12

表5

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
低分子量体 ポリエステル ($\times 70$ 重量部)	60	60	60	60	60	60	60	60	80	80	30	20	60	60	60	60
高分子化用 ポリエステル ($\times 70$ 重量部)	I	II	III	IV	V	VI	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
MDI (重量部)	100	103	99	100	140	152	100	100	25	50	175	200	70	80	150	160
NCO/OH	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.7	0.8	1.5	1.6
不溶分(%)	20	20	20	20	20	15	10	25	0.2	10	25	30	8	15	40	50
T _g (°C)	65	67	64	65	63	60	55	70	58	60	70	80	58	62	75	81
軟化点(°C)	140	148	134	140	128	110	100	152	108	110	152	100	108	120	160	172
Av	25	25	23	25	25	25	30	2037.5	3312.5	8	25	25	25	25	25	25
固着性	○	○	○	○	△	×	×	○	×	△	○	○	×	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○	×	○	○	○
耐オフセット	○	○	○	○	○	○	△	○	×	○	○	○	×	○	○	○
定着強度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×
総合評価	○	○	○	○	○	×	×	○	×	○	○	×	×	○	○	×

MDI: ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート

[0048]

[表6]

表6

	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
低分子量体 ポリエステル ($\times 70$ 重量部)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	90	80	30	20	60	60	60	60
高分子化用 ポリエステル ($\times 70$ 重量部)	I	II	III	IV	V	VI	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
MDI (重量部)	100	103	99	100	140	152	100	100	100	100	25	50	175	200	70	80	150	160
NCO/OH	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.7	0.8	1.5	1.6
不溶分(%)	20	20	20	20	20	15	25	25	20	18	0.2	10	25	40	8	15	40	50
T _g (°C)	65	67	64	65	63	60	69	67	66	58	58	60	70	80	58	61	75	82
軟化点(°C)	140	148	135	140	130	109	150	148	145	108	109	110	152	160	107	112	154	162
Av	20	20	20	20	20	20	15	18	19	30	30	25	10	6	20	20	20	20
固着性	○	○	○	○	○	×	○	○	○	△	×	○	○	○	×	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	×	○	○	○
耐オフセット	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	△	○	○	×	△	○	○
定着強度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×
総合評価	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×	×	○	○	×	×	○	○	×

*MDI: ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート

[0049]

[表7]

表7

低分子量体 ポリエステル (×70重量部)	II	II	II	II	I	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II
高分子化用 ポリエステル (×70重量部)	VI	VI	IX	X	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI
MDI [*] (重量部)	40	40	40	40	40	40	10	20	70	80	40	40	40	40	40	40	40
NCO/OH	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.7	0.8	1.5	1.6			
不 溶 分(%)	10	15	30	35	8	20	6	10	35	45	8	10	30	50			
Tg(℃)	68	69	70	72	65	75	64	66	72	74	65	68	72	76			
軟 化 点(℃)	144	145	147	148	140	152	138	140	155	160	140	144	150	162			
耐 熱 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
固 着 性	○	○	○	×	×	○	×	△	○	○	△	○	○	○			
定 着 強 度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×			
耐オフセット	○	○	○	×	×	×	×	○	○	×	×	○	○	○			
総 合 評 価	○	○	○	×	×	○	×	○	○	×	×	○	○	×			

*MDI: ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート

【0050】トナーの製造 トナー用バインダー樹脂の調製で得られたポリエステル樹脂(表5~7)を用いて、該ポリエステル樹脂100重量部に対して、カーボンブラック10重量部、荷電制御剤(スピロンブラックTRH: 保土谷化学社製)3重量部、低分子量ポリオレフィン(TS200: 三洋化成社製)3重量部を、ヘンシェルミキサーにて混合分散を行なったあと、2軸押出機で混練した。その後冷却して粗粉碎のち、ジェットミル等の微粉砕機を用いて微粉砕し、次いで風力分級装置により、分級して平均粒径約10 μ m(5 μ m以下0%、20 μ m以上0%)のトナー粒子を得た。

【0051】以上のようにして得られたトナーを第1図に示した一成分現像装置に入れ、電子写真プリンター(システム速度: 3.5mm/sec)にくみ込んで使用し、固着性、耐熱性、耐オフセット、定着速度を評価し、またそれらの特性の総合評価を行なった。その結果を表5~7中にまとめた。

固着性: 第1図の現像装置(感光体なし)にトナーを入れ、30時間スリートを連続回転させる。ブレードにトナー固着が生じるとスリーブ上に白スジが発生する。白スジの生じたものを×、生じないものを○、僅かに生じたものを△とする。

耐熱性: トナー5gをガラスビンに入れ、50℃の環境下に24時間置いたとき、トナー凝集の生じたものを×、トナー凝集が見られないものを○とする。

耐オフセット: オフセットを目視で評価し、オフセットがひどかったものを×、僅かに生じたものを△、全くなかったものを○とした。

定着強度: 消しゴム試験でID1.2以上の部分が85%以上であるものを○、ID1.2以上の部分が85%未満であるものを×とする。

総合評価: 総合評価は固着性、耐熱性、耐オフセット性

および定着強度により判断し、以下のごとくランク付けを行なった。

○: 全ての項目が○、又は1つだけが△のもの

×: 1項目でも×があるか、2項目以上△があるもの

【0052】トナーはケーシング(3)によって形成されるホッパー部(4)に収容され、図中の矢印の向きに回転するアジテーター(14)により現像スリーブ(11)の表面に供給される。現像スリーブ(11)は、電鍍法により筒状に形成された内径 ϕ 20mm、厚さ35 μ mのニッケルの薄膜部材で外表面は表面粗さ $R_a=2\mu$ m程度に粗面化されており、駆動ローラ(10)に外押され、両端部のガイド部材(図示せず)により駆動ローラに沿うように、かつ、ケーシング(3)の外部に位置する部分では駆動ローラ表面との間に間隙を有するように支持され、駆動ローラの回転により駆動される。現像スリーブ表面に供給されたトナーは、現像スリーブを表面に約5g/mm²の力で押圧される規制部材により層厚20~30 μ m程度の薄層に形成されかつ帯電される。そして、この荷電トナー薄層は周速105mm/secで駆動される現像スリーブにより、表面に静電潜像が形成された感光ドラム(図示せず)と対向する位置まで搬送され、現像スリーブの弾性により感光ドラムの表面に柔らかく接触する。静電潜像のパターンに従って荷電トナーは感光ドラム表面に移行し、潜像を顕像化する。

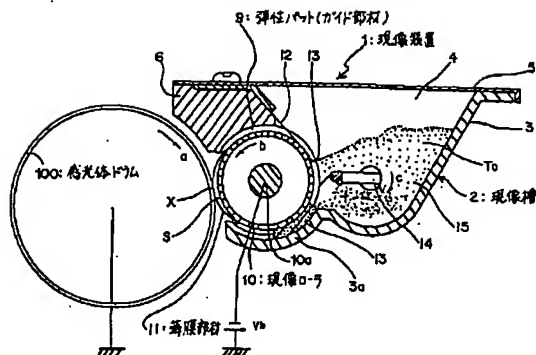
【0053】

【発明の効果】本発明により、トナー薄層規制部でのトナー固着およびスリーブ汚れを生じず、常に安定したトナー薄層を形成させ、かつ十分な帯電性を安定して得られるトナーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一成分現像装置例の概略構成を示す図であ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 筒井 主税
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内
(72)発明者 谷川 長一郎
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72)発明者 平良 専有
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内
(72)発明者 助野 幹彦
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内